

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平9-501457

(43) 公表日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	
C 0 8 F 2/22	MBL	7442-4 J	C 0 8 F 2/22	MBL
B 0 1 F 17/52		9441-4 D	B 0 1 F 17/52	
C 0 4 B 24/26		2102-4 G	C 0 4 B 24/26	E
C 0 8 F 2/38	M C J	7442-4 J	C 0 8 F 2/38	M C J
2/44	M C S	7442-4 J	2/44	M C S
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 47 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-506282
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)8月2日
 (85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)1月29日
 (86) 国際出願番号 P C T / G B 9 4 / 0 1 6 9 2
 (87) 国際公開番号 W O 9 5 / 0 4 7 6 7
 (87) 国際公開日 平成7年(1995)2月16日
 (31) 優先権主張番号 9 3 1 6 2 2 1 . 2
 (32) 優先日 1993年8月5日
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, BR, CA, J P, N O, US

(71) 出願人 ゼネカ・リミテッド
 イギリス国 ロンドン ダブリュー1ワイ
 6エルエヌ, スタンホープ ゲート 15
 (71) 出願人 ゼネカ・レズインズ・ベスローテム・ベン
 ノットシヤツプ
 オランダ国 エヌエルー5140 エイシイ
 ワールウイク, ビー. オー. ボックス
 123, スルイスウエグ 12
 (72) 発明者 ハドルトン, デービッド マーク
 イギリス国 ウオリツクシヤー シイヴィ
 8 2テイビイ, ケニルワース, ホワイト
 ヘッド ドライブ 3
 (74) 代理人 弁理士 八木田 茂 (外3名)
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体エマルジョンの製造

(57) 【要約】

a) 遊離基開始剤と分子量を調節するための遷移金属キレート錯体とを使用する遊離基重合法を使用して、500～50,000の数平均分子量を有するかつ酸官能基を含有する低分子量重合体を調製すること；b) 水性乳化重合を行って、少なくとも1種のオレフィン性不飽和単量体から疎水性重合体の水性エマルジョンを形成させること、そして上記水性乳化重合においては、工程a)からの低分子量重合体を該水性乳化重合を開始する前及び/又は該水性乳化重合を行う際に、上記水性乳化重合の水性媒体に導入して、該水性媒体中に溶解又は分散させることからなる水性重合体エマルジョンの製造方法。

【特許請求の範囲】

1. a)遊離基開始剤と分子量を調節するための遷移金属キレート錯体とを使用する遊離基重合法を使用して、500~50,000の数平均分子量を有するかつ酸官能基を含有する低分子量重合体を調製すること；

b)水性乳化重合を行って、少なくとも1種のオレフィン性不飽和単量体から疎水性重合体の水性エマルジョンを形成させること、そして上記水性乳化重合においては、工程a)からの低分子量重合体を該水性乳化重合を開始する前及び/又は該水性乳化重合を行う際に、上記水性乳化重合の水性媒体に導入して、該水性媒体中に溶解又は分散させることからなる水性重合体エマルジョンの製造方法。

2. 工程a)で使用される前記遷移金属キレート錯体はコバルトキレート錯体である、請求の範囲1に記載の方法。

3. 工程a)における前記低分子量重合体は水性乳化重合法又は懸濁重合法を使用して調製する、請求の範囲1又は2に記載の方法。

4. 前記低分子量重合体は水性媒体に十分に可溶性である、請求の範囲1~3のいずれかに記載の方法。

5. 前記低分子量重合体を工程b)の重合の水性媒体に溶解させ、そしてこの溶解は該重合体の酸官能性基の中和によって達成する、請求の範囲4に記載の方法。

6. 中和は水性媒体のpHを上昇させることにより行う、請求の範囲5に記載の方法。

7. 前記低分子量重合体を工程b)の重合の水性媒体に溶解させ、そして、上記重合体を水性媒体に添加することを条件として、溶解を工程b)の重合を開始する前、工程b)の重合を行う際、工程b)の重合を行った後、又はこれらの段階の少なくとも二つにおいて行うか又は生起させる、請求の範囲4~6のいずれかに記載の方法。

8. 前記低分子量重合体は水性媒体に部分的に可溶性である、請

求の範囲1~3のいずれかに記載の方法。

9. 前記低分子量重合体を工程b)の水性重合媒体にコロイド状に分散させる、

請求の範囲 8 に記載の方法。

10. 前記の分散を低分子量重合体の酸官能性基の中和により促進する、請求の範囲 9 に記載の方法。

11. 酸官能性重合体を製造するための単量体系は、少なくとも 1 種のオレフィン性不飽和酸官能性共単量体と少なくとも 1 種のオレフィン性不飽和、非酸官能性共単量体との共重合体を提供するものである、請求の範囲 1 ～ 10 のいずれかに記載の方法。

12. 使用される単量体系は 1 ～ 60 重量 % の酸官能性共単量体と 99 ～ 40 重量 % の非酸官能性共単量体とからなる、請求の範囲 11 に記載の方法。

13. 使用される単量体系は 5 ～ 40 重量 % の酸官能性共単量体と 95 ～ 60 重量 % の非酸官能性共単量体とからなる、請求の範囲 12 に記載の方法。

14. 使用される単量体系は 15 ～ 40 重量 % の酸官能性共単量体と 85 ～ 60 重量 % の非酸官能性共単量体とからなる、請求の範囲 13 に記載の方法。

15. 前記酸官能性共単量体はカルボキシルー官能性共単量体からなり、それによって、得られる低分子量重合体にカルボキシルー官能性基を提供する、請求の範囲 11 ～ 14 のいずれかに記載の方法。

16. 酸官能性共単量体はメタクリル酸からなる、請求の範囲 15 に記載の方法。

17. 前記酸官能性共単量体はアクリル酸からなる、請求の範囲 11 ～ 16 のいずれかに記載の方法。

18. 前記酸官能性共単量体はフマル酸、マレイン酸又はイタコン酸からなる、請求の範囲 11 ～ 17 のいずれかに記載の方法。

19. 前記酸官能性共単量体はスルホン酸担持単量体からなり、それによって、得られる低分子量重合体にスルホン酸官能性基を提供する、請求の範囲 11 ～ 18 のいずれかに記載の方法。

20. 非酸官能性共単量体はアルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、スチレン、ジエン及びビニルエステルから選ばれた少なくとも 1 種の単量体からなる、請求の範囲 11 ～ 19 のいずれかに記載の方法。

21. 前記アルキルメタクリレートはC1~C10アルキルメタクリレートであり、前記アルキルアクリレートはC1~C10アルキルアクリレートであり、前記スチレンはスチレンそれ自体、 α -メチルスチレン及び n -ブチルスチレンである、請求の範囲20に記載の方法。

22. 前記非酸官能性共単量体はオレフィン性不飽和ニトリル又はオレフィン性不飽和ハライドからなる、請求の範囲11~21のいずれかに記載の方法。

23. 前記非酸官能性共単量体の一部は官能性単量体からなる、請求の範囲11~22のいずれかに記載の方法。

24. 前記官能性単量体は、得られる重合体系の以後の架橋性を提供する、請求の範囲23に記載の方法。

25. 前記官能性単量体はアルキル、グリシジル及びヒドロキシアルキルメタクリレート及びアクリレート、ケト官能性単量体及び非ケト官能性アミド単量体から選ばれる、請求の範囲23又は24に記載の方法。

26. 前記ケト官能性単量体はヒドロキシアルキルアクリレート及びメタクリレートのアセトアセトキシエステル、好ましくは、アセトアセトキシエチルメタクリレート、ケト含有アミド、好ましくは、ジアセトンアクリルアミドであり、前記非ケト官能性アミド単量体はアクリルアミド及びメタクリルアミドである、請求の範囲25に記載の方法。

27. 前記共重合体は10~30重量%のメタクリル酸、50~90重量%のメチルメタクリレート、0~30重量%の、 n -ブチルメタクリレート及び n -ブチルアクリレート的一方又は両者及び0~40重量%のスチレンからなる単量体系から誘導される、請求の範囲11~26のいずれかに記載の方法。

28. 前記共重合体は15~40重量%のメタクリル酸、50~80重量%のメチルメタクリレート、0~30重量%の、 n -ブチルメタクリレート及び n -ブチルアクリレート的一方又は両者及び0~35重量%のスチレンからなる単量体系から誘導される、請求の範囲11~26のいずれかに記載の方法。

29. 工程a)の重合で使用される単量体系の少なくとも50重量%は $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ 一部分を有する単量体である、請求の範囲1~28のいずれかに記載の方法。

30. 前記低分子量重合体は1000~10,000の数平均分子量を有する、請求の範囲1~29のいずれかに記載の方法。

31. 疎水性重合体の調製に使用される単量体はスチレン、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、ビニルエステル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン及びジエンから選ばれた少なくとも1種の単量体からなる、請求の範囲1~30のいずれかに記載の方法。

32. スチレンはスチレン自体、 α -メチルスチレン、*o*-,*m*-及び*p*-スチレン、*o*-,*m*-及び*p*-エチルスチレン、*p*-クロルスチレン及び*p*-ブロムスチレンであり；アルキルアクリレート及びメタクリレートはC1~C10アルキルを有するものであり；ハロゲン化ビニルは塩化ビニルであり；ハロゲン化ビニリデンは塩化ビニリデンであり；ビニルエステルは酢酸ビニルであり；そしてジエンは1,3-ブタジエン又はイソプレンである、請求の範囲31に記載の方法。

33. 疎水性重合体の調製に使用される単量体系の一部は官能性

単量体である、請求の範囲1~32のいずれかに記載の方法。

34. 前記官能性単量体は、得られる重合体系の以後の架橋性を提供する、請求の範囲33に記載の方法。

35. 前記官能性単量体はアルキル、グリシジル及びヒドロキシアルキルメタクリレート及びアクリレート、ケト官能性単量体及び非ケト官能性アミド単量体から選ばれる、請求の範囲33又は34に記載の方法。

36. 前記ケト官能性単量体はヒドロキシアルキルアクリレート及びメタクリレートのアセトアセトキシエステル、好ましくは、アセトアセトキシエチルメタクリレート、ケト含有アミド、好ましくは、ジアセトンアクリルアミドであり、前記非ケト官能性アミド単量体はアクリルアミド及びメタクリルアミドである、請求の範囲35に記載の方法。

37. 疎水性重合体中の酸官能性単量体単位の濃度は、低分子量酸官能性単量体中の酸官能性単量体単位の濃度より低い、請求の範囲1~36のいずれかに記載の方法。

38. 疎水性重合体の調製に使用される単量体系は10重量%以下の任意の酸官

能性単量体を含有している、請求の範囲1～36のいずれかに記載の方法。

39. 5重量%以下の任意の酸官能性単量体を含有している、請求の範囲38に記載の方法。

40. 単量体系は酸官能性単量体を含有していない、請求の範囲39に記載の方法。

41. 疎水性重合体はスチレン、C1～C10アルキルアクリレート及びC1～C10アルキルメタクリレートの少なくとも1種を含有する単量体系から調製する、請求の範囲1～40のいずれかに記載の方法。

42. 疎水性重合体はスチレン単独重合体である、請求の範囲

41に記載の方法。

43. 疎水性重合体は少なくとも50,000の数平均分子量を有する、請求の範囲1～42のいずれかに記載の方法。

44. 疎水性重合体は少なくとも100,000の数平均分子量を有する、請求の範囲43に記載の方法。

45. 前記方法において、低分子量重合体調製用の重合媒体から単離された固体の形の低分子量重合体を水性媒体に溶解又は分散させ、ついで、これを工程b)の重合の水性媒体の基材として使用する、請求の範囲1～44のいずれかに記載の方法。

46. 前記方法において、低分子量重合体の水混和性有機溶剤溶液を水で稀釈して、上記重合体の水溶液又は水性分散体を調製し、この水溶液又は水性分散体を、工程b)の重合の水性媒体の基材として使用する、請求の範囲1～44のいずれかに記載の方法。

47. 前記方法において、工程a)の重合から得られる低分子量重合体の水性エマルジョンを、工程b)の重合の水性媒体の基材として使用する、請求の範囲3～44のいずれかに記載の方法。

48. 工程a)と工程b)の重合法を同一の重合容器で行う、請求の範囲47に記載の方法。

49. 低分子量重合体を工程b)の重合における表面活性剤として作用させるた

めに使用する、請求の範囲47又は48に記載の方法。

50. 請求の範囲1～49のいずれかに記載の方法により形成し得る水性重合体エマルジョン。

51. a)遊離基開始剤と分子量を調節するための遷移金属キレート錯体とを使用する遊離基重合法を使用して、500～50,000の数平均分子量を有するかつ酸官能基を含有する低分子量重合体を調製すること；

b)水性乳化重合を行って、少なくとも1種のオレフィン性不飽和単量体から疎水性重合体の水性エマルジョンを形成させること、そ

して上記水性乳化重合においては、工程a)からの低分子量重合体を該水性乳化重合を開始する前及び/又は該水性乳化重合を行う際に、上記水性乳化重合の水性媒体に導入して、該水性媒体中に溶解又は分散させることからなる方法により形成し得る水性重合体エマルジョン。

52. 請求の範囲50又は51に記載の水性重合体エマルジョンを含有する組成物。

53. 請求の範囲14又は28に記載の方法によって製造された水性重合体エマルジョンの、水性インキ又はオーバープリントラッカー製剤を提供するための使用。

54. a)遊離基開始剤と分子量を調節するための遷移金属キレート錯体とを使用する遊離基重合法を使用して、500～50,000の数平均分子量を有するかつ酸官能基を含有する低分子量重合体を調製すること；

b)水性乳化重合を行って、少なくとも1種のオレフィン性不飽和単量体から疎水性重合体の水性エマルジョンを形成させること、そして上記水性乳化重合においては、工程a)からの低分子量重合体を該水性乳化重合を開始する前及び/又は該水性乳化重合を行う際に、上記水性乳化重合の水性媒体に導入して、該水性媒体中に溶解又は分散させることからなる方法であってかつ上記低分子量重合体を15～40重量の酸官能性共単量体と85～60重量の非官能性共単量体とからなる単量体系から誘導する方法により製造された水性重合体エマルジョンの、水性インキ又はオーバープリントラッカー製剤を提供するための使用。

55. 酸官能性共単量体はメタクリル酸からなる、請求の範囲54に記載の使用。

56. 前記単量体系は15～40重量%のメタクリル酸、50～80重量%のメチルメタクリレート、0～30重量%の、*n*-ブチルメタクリレ

ート及び*n*-ブチルアクリレート的一方又は両者及び0～35重量%のスチレンからなる、請求の範囲55に記載の使用。

57. 請求の範囲1～49のいずれかに記載の方法により製造された水性重合体エマルジョンの、フィルム、艶出剤、ワニス、ラッカー、ペイント、シーラント及び接着剤を提供するための使用。

58. 請求の範囲50又は51に記載の水性重合体エマルジョンから回収された、粉末の形の重合体。

59. 請求の範囲58に記載の重合体からの粉末の水性分散体を含有する水性重合体組成物。

60. 請求の範囲58に記載の重合体からの粉末の、セメント添加剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

重合体エマルジョンの製造

本発明はある種の重合体系の水性エマルジョンの製造方法、この方法で製造された水性エマルジョン及びその種々の用途における使用に関する。

一般に水性重合体ラテックスとして知られる、重合体の水性エマルジョンを多数の用途に使用すること、特に、被覆の用途においてバインダーを提供するために使用することはこの分野で周知である。

ある種の用途については、低分子量親水性重合体と疎水性エマルジョン重合体とを含有する重合体系の水性エマルジョンであって、多工程法によって製造されたとして（しばしば）親水性重合体が水性媒体中で可溶化されている水性エマルジョンを使用することが有利であることが知られている。かかるラテックスにより、慣用のエマルジョン重合体と比較して、機械的、物理的又は性能特性が改善され得る。

米国特許第4,894,397号明細書には、特に、親水性低分子量重合体エマルジョンを第1工程で形成させ、このエマルジョンを重合条件下、少なくとも1種の疎水性、ラテックス形成性単量体と接触させることにより疎水性第2工程重合体を形成させることからなるラテックスの製造法が開示されている；かく得られた、逆コア-シェルラテックス (inverse core-shell latex) の形であると言われているエマルジョンのpHを調節して親水性重合体を溶解させ、かくして、親水性重合体の連続水性相と疎水性重合体の不連続 (discrete) 安定化粒子とを生成させる。

一方、米国特許第4,954,558号明細書においては、単量体原料を乳化重合させ、そして、この重合を行う際に、水又はアルカリに可溶性であるか又は分散性である低分子量支持体樹脂を重合媒体に添

加することにより樹脂強化重合体エマルジョンを形成させている。

本発明者は、今般、低分子量酸官能性重合体と疎水性重合体とからなる重合体系の水性エマルジョンであって、この種の既知のエマルジョン重合体と比較して顕著な利点を有する重合体系の水性エマルジョンの調製方法を開発した。

本発明によれば、

a)遊離基開始剤と分子量を調節するための遷移金属キレート錯体、特に、コバルトキレート錯体とを使用する遊離基重合法を使用して、500~50,000の数平均分子量を有するかつ酸官能基を含有する低分子量重合体を調製すること；

b)水性乳化重合を行って、少なくとも1種のオレフィン性不飽和単量体から疎水性重合体の水性エマルジョンを形成させること、そして、上記水性乳化重合においては、工程a)からの低分子量重合体を該水性乳化重合を開始する前及び/又は該水性乳化重合を行う際に、上記水性乳化重合の水性媒体に導入して、該水性媒体中に溶解又は分散させることからなる水性重合体エマルジョンの製造方法が提供される。

本発明の一態様においては、低分子量酸官能性重合体を工程b)の乳化重合の水性媒体に溶解させるが、かかる水性媒体中への溶解は、勿論、上記重合体を水性媒体に添加することを条件として、工程b)の重合を開始する前、工程b)の重合を行う際、工程b)の重合を行った後、又はこれらの段階の二つ又はそれ以上において行うか又は生起させ得る。通常、溶解は工程b)の重合を開始する前又は工程b)の重合を行う際又はこれらの段階の両者において行われる。低分子量重合体の溶解は、しばしば、酸基の中和により、例えば、水性媒体のpHを上昇させることにより達成し得る。低分子量重合体の水性媒体中への分散は該低分子量重合体の酸基の中和によって促進し得る。

本発明によれば、前記方法によって形成させ得る水性重合体エマ

ルジョンも提供される。

本発明によれば、更に、上記したとき水性重合体エマルジョンを被覆の用途において使用すること、特に、インク、オーバープリントラッカーのごときグラフィック技術の用途において使用することも提供される。

(“低分子量重合体”という用語は、本明細書において、しばしば、便宜上、オリゴマーと称される。)

低分子量重合体が工程b)の乳化重合の水性媒体中に分散されるということは、この重合体が、溶解はしないが、該水性媒体中で実質的に沈降することがない程度に十分に小さい粒子として分散していることを意味し、かかる分散体は、特に

、（重合体ラテックス又はエマルジョンにおけるごとく）重合体粒子のコロイド分散体である。低分子量重合体を水性媒体中に導入して、最初に該重合体を水性媒体中に分散させついで水性媒体中に（例えば中和により）溶解させることができ、また、これと反対のこともできることは理解されるであろう。勿論、コロイド分散体と真の溶液との相違は識別することがしばしば困難であり、これらの状態の中間の状態も存在する；また、低分子量重合体の一部を水性媒体中に分散させ、一部を水性媒体中に溶解させることもできる。従って、“水性媒体中に分散又は溶解させる”（“becomes dissolved or dispersed”）という用語は、乳化重合の水性媒体中の低分子量重合体の最終状態がかかる中間状態に相当する場合を包含させることも意図している。

酸官能性低分子量重合体は該重合体を水性媒体中に部分的に、より好ましくは、完全に溶解させるのに十分な濃度の酸官能基を含有し得る；かかる溶解は、例えば水性媒体のpHを調節することにより達成されるごとく、必要に応じて該重合体の酸性基を中和させることにより行われる。例えば、低分子量重合体を工程b)の乳化重合の水性媒体中に溶解させることが必要な場合には、低分子量重合体と

して、該重合体を水性媒体に溶解させるのに十分な酸官能基を有するような重合体を選択すべきであり、かかる溶解は、必要に応じ、水性媒体のpHを調節して低分子量重合体の酸官能基を中和することにより行われる（酸官能性低分子量重合体が該重合体をエマルジョンの水性媒体中に部分的に溶解させるのに十分な程度の酸官能基しか有していない場合には、低分子量重合体はコロイド分散体として、又は、コロイド分散体と真の溶液との中間の状態で存在するか、又は、低分子量重合体の一部が分散し、一部が溶解し得る）。通常、低分子量重合体を存在させる媒体は酸性であり（ $\text{pH} < 7$ ）、酸基はカルボキシル基であり、従って、溶解は有機又は無機塩基のごとき塩基を添加することによって媒体のpHを上昇させて酸基を中和することにより行われるであろう；かかる有機又は無機塩基の例としては、例えば、トリアルキルアミン（例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン）、モルホリン及びアルカノールアミンのごとき有機アミン及びアンモニア、 NaOH 、 KOH 及び LiOH のごとき無機塩基が挙げられる。勿論、酸官能性低分子量重

合体を導入する水性媒体は既にアルカリ性であるか又は十分にアルカリ性のものであることができ、この場合、(カルボキシル基のごとき) 酸基は塩基を積極的に添加してpHを上昇させることを必要とせずに中和される；また、酸基は、溶解を行わせるのに中和することを必要としないような硫酸基(pK₁ ~ 2)のごとき非常に強い酸基であるか又はかかる基を包含することができる。更に、酸性単量体を遊離の形ではなしに、塩の形で重合させることができる。

更に、酸官能性低分子量重合体は、酸基の中和により該重合体を水性媒体に完全に溶解させるのに十分な濃度の酸官能性を有し得るが、本発明の方法においてはかかる中和は必ずしも行う必要はなく、あるいは、部分的な中和だけを行って、低分子量重合体を溶解させるのではなしに分散させる。

工程b)の水性乳化重合により疎水性エマルジョン重合体を得られる；このタイプの重合体は当業者に周知である。一般的に言えば、この疎水性エマルジョン重合体は、ここでは、その水不溶性がpH範囲の全体に亘って保持される水不溶性重合体であると理解される。この重合体の疎水性は、該重合体が少なくとも1種の(重合した形の)疎水性単量体を、上記重合体をpH範囲の全体に亘って疎水性にせしめかつ水不溶性にせしめるのに十分な濃度で含有することによって得られる。従って、工程b)の乳化重合により形成されるエマルジョン重合体は、水性媒体が受けることができるいかなるpH調節にも関係なしに乳化重合の水性媒体に不溶性である。

工程a)で形成させる低分子量重合体は遊離基開始剤を使用する遊離基重合技術を使用して製造される；この方法においては分子量を触媒量の遷移金属錯体、特に、コバルトキレート錯体を使用して調節する；この技術は触媒連鎖移動(catalytic chain transfer)(CCT)重合として当業者に知られている。

かかる技術は最近の10年前後の文献に極めて広範囲に記載されている。例えば、N.S. Enicolopyan等、J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. Vol. 19, 879 (1981)のごとき種々の文献には、遊離基重合において連鎖移動剤としてコバルトIIポルフィリン錯体を使用することが開示されており、一方、米国特許第4,526,945号明細書にはかかる目的にコバルトIIのジオキシム錯体を使用することが開示されている。他

の種々の文献、例えば、米国特許第4,680,354号明細書、欧州特許公開(EP-A)第0196783号公報及び欧州特許公開第0199436号公報には、遊離基重合によりオレフィン性不飽和単量体のオリゴマーを製造するための連鎖移動剤として、ある種他のタイプのコバルトIIキレートを使用することが開示されている。一方、WO-A-87/03605号明細書にはかかる目的にある種のコバルトIIIキレート錯体を使用することが開示されており、また、イリジウム及びレニウムのこ

とき他の金属のある種のキレート錯体を使用することが開示されている。

これらの文献に開示されている金属キレート錯体並びに上記文献に開示されている触媒連鎖移動重合を行うための特定の重合技術は本明細書に参照として包含されており、任意の適当な金属キレート錯体を本発明で使用される低分子量酸官能性重合体の製造において使用し得る。

かかる金属キレート錯体の典型的なものは、恐らく、欧州特許公開第199436号公報に記載されているものであるが、これらの錯体はビシナルイミノヒドロキシイミノ化合物、ジヒドロキシイミノ化合物、ジアザジヒドロキシイミノジアルキルデカジエン及びジアザジヒドロキシイミノジアルキルウンデカジエンのコバルトIIキレートであって、場合により BF_2 のごときブリッジング基を含有する場合により、更に、水、アルコール、ケトン及び窒素塩基例えばピリジンのごときリガンドが配位しているものである。これらの中で特に好ましいものは、場合により水和されている $\text{CoII}(2,3\text{-ジオキシイミノブタン}-\text{BF}_2)_2$ 、 $\text{CoII}(1,2\text{-ジオキシイミノシクロヘキサン}-\text{BF}_2)_2$ 及び $\text{CoII}(1,2\text{-ジフェニル}-1,2\text{-ジオキシイミノエタン}-\text{BF}_2)_2$ である。かかる錯体の空間配置は欧州特許公開第199436号公報に記載されている。

有用であることが認められた他のコバルトIIキレートは本出願人の英国特許出願第9316525.6号明細書に記載されており、その特に有用な例は2,12-ジメチル-3,7,11,17-テトラアザビシクロ [11.3.1] ヘプタデカ-1-(17),2,11,13,15-ペンタンコバルト(II)プロミド水和物であり、これはD.H.Busch及びK.M.LongによりInorganic Chemistry,9(3),511(1970)に記載の方法により調製し得る。

金属キレート錯体はオリゴマーの効率的な製造を可能にしかつ連鎖移動剤とし

て作用し得るが、分子量の調節におけるその正確な作

用機構は本発明者には明らかではない。

CCT重合法は重合媒体（これは成分の分散媒体及び熱伝達媒体として作用する）の存在下、又は、かかる媒体の不存在下で（即ち、塊状で）行い得る。重合媒体を使用した場合には、重合は例えば溶液、懸濁又は乳化重合であり得る。本発明の目的のためには、重合を水性重合法、例えば、懸濁又は乳化重合法により行うことが好ましい（この方法のための典型的な乳化剤は疎水性重合体の形成に関連して後記されている）。

CCT重合の媒体として使用し得る典型的な有機溶剤としてベンゼン、トルエン及びキシレンのごとき芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アルコキシル化エチレングリコール又はポリエチレングリコールのごときエーテル；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール及びn-ブチルグリコールのごときアルコール及びそのカルボン酸とのエステル、例えば酢酸、プロピオン酸及び酪酸とのエステル；アセトン又はメチルエチルケトンのごときケトン；及びピリジンのごとき液状第3アミンが挙げられる。かかる溶剤の混合物も使用し得る。かかる溶液重合における固形分含有量は0.1~99.9重量%であり得る。懸濁又は乳化重合におけるごとく、重合媒体として水も使用することができ（実際に好ましい）（固形分は典型的には5~50重量%、好ましくは、20~40重量%である）、かかる重合方法については慣用の乳化剤又は懸濁剤を使用し得る。水と水混和性有機溶剤の組合せも重合媒体として使用し得る。

低分子量重合体を製造するためには、CCT重合において水性乳化重合法を使用することが好ましい。

CCT重合は通常、20~200℃（より一般的には40~150℃）の温度で行われる。任意の適当な遊離基を生じる開始剤をCCT重合法で使用し得る；その通常の基準は開始剤が1種又はそれ以上の他の重合

成分（例えば溶剤、単量体又は水）中で許容され得る溶解度を有すること、また

、重合温度において十分に活性であること（通常、0.5～5時間の半減期を有すること）そして使用される連鎖移動触媒の安定性に許容され得ない影響を与えないことである。従って、開始剤は2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(1,1-ビス（ヒドロキメチル）-2-ヒドロキエチル）]-プロピオンアミド及び2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキエチル）]-プロピオンアミドのごときアゾ化合物及びラウロイルペルオキシド及びベンゾイルペルオキシドのごときペルオキシ化合物及び過硫酸Na、K又はアンモニウムを包含し得る遊離基生成開始剤から選択し得る。過硫酸アンモニウム/ピロ亜硫酸ナトリウムのようなレドックスペアのごときレドックス開始剤も使用し得る。

CCT重合法は全ての成分を重合の開始時に存在させる“オールインワン”バッチ法（“all-in-one” batch process）、又は、使用する成分の1種又はそれ以上（通常、少なくとも1種の単量体）の全部又は一部を重合時に重合媒体に供給するセミバッチ法（semi-batch process）を使用して行い得る。

本発明の方法で使用されるキレートは予め調製するか又は適当な反応剤からその場で調製し得る。所定の分子量を得るのに必要な金属キレートの量は、同等の分子量を得るために極めて高い濃度で必要とされる慣用の連鎖移動剤について要求される量と比較して非常に低い量である。例えば、必要とされる金属キレートの上限水準は（装入された単量体の全重量に基づいて）約0.1モル%に過ぎないものであり、これに対して、米国特許第4,893,397号明細書では低分子量親水性重合体を製造するのに、慣用の連鎖移動剤を、装入された単量体の全重量に基づいて>0.3モル%必要であり、1～3モル%が好ましいと述べられている。

酸官能性低分子量重合体を調製するのに使用される単量体系はCCT重合法を使用して重合（又は共重合）させることが容易なかつ直接的に又は適当な変換の後に所要の酸官能性を提供し得る任意の適当なオレフィン性不飽和単量体である。

かかる単量体系は、通常、（好ましくは、得られる重合体を前記したごとき水性媒体に完全に又は部分的に可溶性にせしめるのに十分な量の）オレフィン性不

飽和酸官能性共単量体の共重合体を提供する単量体系である；かかる共単量体は、かかる酸基を容易に生成する酸形成性基を担持している共単量体（例えば、無水メタクリル酸のごとき無水物又は第3ブチルメタクリレート）及び非酸官能性オレフィン性不飽和単量体（即ち、酸官能性基を有していない単量体）を包含している。典型的には、酸基担持共単量体はモノカルボキシー官能性アクリル単量体及びオレフィン性不飽和ジカルボキシル担持単量体のごときオレフィン性不飽和カルボキシー官能性単量体である；かかる単量体の例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸及びフマル酸が挙げられる。スチレン *p*-スルホン酸（又は対応するスチレン *p*-スルホンニルクロライド）のごときスルホン酸基含有単量体も使用し得る。酸基担持単量体は遊離酸として又は塩として、例えば、エチルメタクリレート-2-スルホン酸又は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の NH_4 又はアルカリ金属塩又は対応する遊離酸として重合し得る。酸性単量体と共重合させ得る非酸官能性単量体としてはアルキルメタクリレートとスチレンを挙げることができ、特に共単量体として低い水準で包含させる場合にはアルキルアクリレートも使用し得る；1,3-ブタジエン及びイソプレンのごときジエン及び酢酸ビニルのごときビニルエステルも使用し得る。メタクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート及びラウリルメタクリレートのごとき、C1~C12、特にC1~C10アルコー

ルとメタクリル酸との直鎖又は分岐鎖アルキルエステル（即ち、C1~C12、特にC1~C10アルキルメタクリレート）が挙げられる。アクリレートとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレートのごとき、C1~C12、特にC1~C10アルコールとアクリル酸との直鎖又は分岐鎖アルキルエステル（即ち、C1~C12、特にC1~C10アルキルアクリレート）が挙げられる。スチレンとしてはスチレンそれ自体及びメチルスチレン、 α -メチルスチレン及び*t*-ブチルスチレンのごとき種々の置換スチレンが挙げられる。アクリロニトリル及びメタクリロニトリルのごときオレフィン性不飽和ニトリル並びに塩化ビニル、塩化ビニリデン及び弗化ビニルのごときオレフィン性不飽和ハライドも重合させ得る。アリル、グリシジル又はヒドロキシアルキル（例

例えばヒドロキシエチル) メタクリレート又はアクリレートのごとき官能性単量体、並びに、ヒドロキシアルキルアクリレート及びメタクリレートのアセトアセトキシエステル、例えばアセトアセトキシエチルメタクリレートのごときケト官能性単量体及びジアセトンアクリルアミドのごときケト基含有アミドも非酸官能性単量体成分の一部として使用し得る。アクリルアミド及びメタクリルアミドのごときアミドも使用し得る。官能性単量体を使用する目的の一つは得られる重合体系の以後の架橋性を提供することにある。

典型的には、酸官能性低分子量重合体は1~60重量%、好ましくは3~50重量%、より好ましくは5~40重量%の酸官能性共単量体と、これに対応して、99~40重量%、好ましくは97~50重量%、より好ましくは95~60重量%の非酸官能性共単量体とを含有する単量体系から誘導される。

特に有用な単量体系は15~40重量%の酸官能性共単量体(特にメタクリル酸)と85~60重量%の非酸官能性共単量体に基づく単量体系であるが、これはかかる単量体系を使用することによりグラフィ

ック技術市場用の水性インキ及びオーバープリントラッカー製剤中のバインダー材料を提供するのに特に適当な重合体エマルジョンが得られるという理由からである。

ある場合には、非酸官能性共単量体は、通常、メチルメタクリレート、スチレン、*n*-ブチルメタクリレート及び*n*-ブチルアクリレートの少なくとも1種から選ばれ、一方、酸官能性単量体は例えばメタクリル酸である。この種類の有用なオリゴマーは10~30重量%のメタクリル酸、50~90重量%のメチルメタクリレート、0~30重量%の*n*-ブチルメタクリレート及び*n*-ブチルアクリレートの一方又は両者及び0~50重量%、特に、0~40重量%のスチレンからなる単量体系から誘導される。インキ及びオーバープリントラッカーの用途に有用なオリゴマーは例えば、15~40重量%のメタクリル酸、50~85重量%のメチルメタクリレート、0~30重量%の*n*-ブチルメタクリレート及び*n*-ブチルアクリレートの一方又は両者及び0~30重量%のスチレンからなる単量体系から誘導される。

連鎖移動重合の効率を最大にするためには、通常、単量体の少なくとも1種が

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 部分を有する単量体、例えば、メタクリル酸、メタクリル酸エステル及びアミド及びメタクリロニトリルであることが好ましく、重合に使用される単量体の少なくとも5重量%、より好ましくは、少なくとも25重量%、特に好ましくは、少なくとも50重量%がかかる単量体であることが好ましい。更に、使用される単量体系がかかる単量体を含有していない場合には、ある割合の親水性オリゴマー分子はCCT重合の結果として必然的に生成される末端不飽和を有し得る。この割合はしばしばオリゴマー分子の>80%であり得る（例えば、EP-A-0261942 B参照）。

かかる末端不飽和が存在することは、低分子量重合体とその後に形成される疎水性重合体との間での良好な相溶性を増大させる可能性があるという理由で有利である。かかる相溶性の増大は、恐らく、

これらの重合体の間である程度のグラフトが生起することによるものである。末端不飽和に基づいてかかるグラフトが生起する可能性があるおとにより、かかるグラフトが必要な場合にグラフトを促進させるために低分子量重合体中で特殊な単量体を使用する必要性が排除され得る。かかる特殊なグラフト単量体の例は2個（又はそれ以上の）不飽和部位を有する二（又は多）官能性単量体（例えばアリルメタクリレート）及びラジカルにより引抜かれ得る（radically abstractable）原子の1個又はそれ以上を有する単量体である。しかしながら、勿論、低分子量重合体の合成においてグラフトを促進させるためにかかる特殊な単量体を使用することが排除されるものではない。

低分子量重合体は500~50,000、好ましくは、700~20,000、特に、1,000~10,000の数平均分子量を有すべきである（重合体の分子量は適当な既知の重合体を標準として使用してゲル透過クロマトグラフィーにより測定し得る）。多分散度（polydispersity）PDI（重量平均分子量と数平均分子量との比）は好ましくは1.05~5.0、より好ましくは1.1~2.8である。

疎水性重合体を形成させるために工程b)で使用される水性乳化重合は、工程a)からの酸官能性低分子量重合体を配合することを除いて、慣用の水性乳化重合の方法である。かかる重合は極めて周知のものであり、詳細に述べる必要はない。

。かかる重合法は水性媒体中に単量体（1種又はそれ以上）を導入しつつ遊離基開始剤（通常、水溶性）を使用し、（通常）適当に加熱し（例えば40～120℃）かつ攪拌を行いながら重合を行うことからなることを述べれば十分であろう。水性乳化重合は慣用の乳化剤[例えば、アニオン性及び/又はノニオン性乳化剤、例えば、ジアルキルスルホサクシネートのNa、K及びNH₄塩、硫酸化油のNa、K及びNH₄塩、アルキルスルホン酸のNa、K及びNH₄塩、Na、K及びNH₄アルキルサルフェート、スルホン

酸のアルカリ金属塩；C₁₂₋₂₄脂肪アルコール、エトキシ化脂肪酸及び/又は脂肪アミド、及び、Naステアレート及びNaオレートのとき脂肪酸のNa、K及びNH₄塩；使用量は装入した全単量体の重量に基づいて、通常、0.2～5重量%である]を使用し、かつ、慣用の遊離基開始剤[例えば過酸化水素、トブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、NH₄パーサルフェート、Kパーサルフェート及びNaパーサルフェートのとき過硫酸塩；レドックス系も使用し得る；使用量は装入した全単量体の重量に基づいて、通常、0.05～3重量%である]を使用して行い得る。しかしながら、本発明の追加の要旨によれば、工程b)についての乳化剤として作用させるための表面活性剤の必要性を排除し得るか又は著しく減少させ得る；これは酸官能性低分子量重合体自体がかかる機能（即ち、乳化剤として作用する機能）を満足させることによるものである。

CCT重合と同様に、この工程の重合は“オールインワン”バッチ法（即ち、使用すべき全ての成分を重合の開始時に存在させる方法）、又は、使用する成分の1種又はそれ以上（通常、単量体の少なくとも1種又は1種の単量体だけを重合させる場合にはその単量体）の全部又は一部を重合時に重合媒体に供給するセミーバッチ法を使用して行い得る。単量体は純粋な(neat)形で又は水中のエマルジョンの形で供給し得る。2種以上の単量体を添加する場合には、当業者に周知のごとく、セミーバッチ法における単量体原料の組成を供給操作を行う際に変化させ得る。好ましくはないが、完全連続式の方法も使用し得る。

疎水性重合体の形成に使用される単量体系は、得られる重合体が前記したごとく疎水性であるようなものでなければならない。低分子量重合体の製造に使用し

たものと類似する非酸官能性単量体を使用し得る；特に、スチレン自体、 α -メチルスチレン、*o*-,*m*-及び*p*-メチルスチレン、*o*-,*m*-及び*p*-エチルスチレン、*p*-クロルスチレン

及び*p*-ブロムスチレンのごときスチレン類、アクリル酸又はメタクリル酸とアルコールとのエステル類、即ち、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート及び対応するアクリレートのごときアルキルアクリレート及びメタクリレート（通常、C1~C12、特にC1~C10アルキルアクリレート及びメタクリレート）、酢酸ビニルのごときビニルエステル、塩化ビニルのごときハロゲン化ビニル；塩化ビニリデンのごときハロゲン化ビニリデン、1,3-ブタジエン及びイソプレンのごときジエン類を使用し得る；また、官能性単量体、例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート及び対応するアクリレートのごときヒドロキシ、エポキシ及びアシル官能性（メタ）アクリレート、並びに、ケト官能性単量体、例えばアセトアセトキシエチルアクリレート又はメタクリレートのごときヒドロキシアルキルアクリレート及びメタクリレートのアセトアセトキシエステル、ジアセトンアクリルアミドのごときケト含有アミド及びアクリルアミド及びメタクリルアミドのごときアミドも単量体系の一部として使用し得る。低分子量重合体の製造に使用される単量体と同様に、疎水性重合体についての単量体系中で官能性単量体を使用する目的の一つは、得られる重合体系に以後における架橋性を提供することにある。

酸官能性単量体（例えば、アクリル酸又はメタクリル酸）も、（その性質に応じて）得られる重合体の疎水性に影響を与えないような水準で共単量体として包含させ得る。一般的にいえば、疎水性重合体を製造するのに使用される単量体系は、通常、酸官能性単量体を（その種類に関係なしに）10重量%以下、好ましくは5重量%以下の量で含有しているであろうが、ある好ましい態様においては、酸官能性単量体を全く含有していないであろう。一般的にいえば、疎水性重合体中の酸官能性単量体単位の濃度（重量基準）は、通常、

低分子量酸官能性重合体中の酸官能性単量体単位の濃度より低いであろう。

疎水性重合体は、ある場合には、スチレン、 C_{1-12} 、特に、 C_{1-10} -アルキルメタクリレート（例えばメチルメタクリレート）及び C_{1-12} 、特に、 C_{1-10} -アルキルアクリレート（例えばエチルアクリレート）の少なくとも1つを含有する単量体系から製造することが有用である。単量体系は1種だけの単量体を含有し得る；即ち、従って、得られる疎水性重合体は単独重合体である；本発明の方法のこの工程においては疎水性重合体を提供するのに、例えばスチレン（単独）を使用し得る。疎水性重合体は、勿論、共重合体であり得る。

疎水性重合体を製造するための重合は慣用の又はそれ以外の連鎖移動剤を使用して行い得るが、通常、かかる薬剤を使用することなしに行われる。

疎水性重合体の数平均分子量は、通常、 $\geq 50,000$ 、より一般的には、 $\geq 100,000$ である。上限値は、通常、 $5,000,000$ を越えることはない。

全体的な即ち混合した(hybrid)重合体系（即ち、低分子量重合体と疎水性重合体の両者を包含する重合体系）の数平均分子量は、通常、 $5,000 \sim 1,000,000$ の範囲である。

低分子量酸官能性重合体は、疎水性重合体を製造するための乳化重合の開始前及び/又は該乳化重合中に、該乳化重合を行う水性媒体に導入して、該水性媒体中に溶解させるか又は分散させる。かかる溶解又は分散は、下記に示すとき可能な方法を包含するな種々の方法で行い得る。

低分子量酸官能性重合体を溶液重合法（有機溶剤中）又は水性懸濁重合法により形成させた場合には、通常、上記重合体を最初に重合媒体から単離して固体重合体を取得し、ついでこの固体重合体を

水性媒体に溶解させる－かかる溶解を行う（即ち酸基の中和を生起させる）のに必要な場合にはアルカリ性の水性媒体が好適である－；ついで得られた溶液を疎水性重合体を形成させるための水性重合媒体の（全部又は一部の）基材として使用し得る。別法として、単離した固体重合体を水中に溶解させずに分散させ（溶解は、多分、中和によって促進される）ついで水性分散体を疎水性重合体を形成させるための水性重合媒体の基材として使用する；溶解は場合により（しかし、

好ましくは)疎水性重合体を形成させるための重合中に又は重合後に行う(同様に、溶解は必要に応じ、中和によって促進させる)。別法として、低分子量重合体の水混和性有機溶剤中の溶液を単に水で稀釈して(この水は必要に応じて中和を行うためにアルカリ性にするか、又は、低分子量重合体は、恐らく、水で稀釈する前に既に中和されている可能性がある)、低分子量重合体の水溶液又は水性分散体を得ることができる;この水溶液又は水性分散体は、同様に、以後に行う乳化重合用の重合媒体の基材を提供するために使用される;この場合、以後の重合を行う前又は行った後に、場合により有機溶剤を除去し得る。

別法として、単離した重合体を、固体自体の形で又は水中の分散体の形で、又は、水溶液の形で(必要に応じ、アルカリ性にして)、疎水性重合体用の水性重合媒体に乳化重合中に(一つ又はそれ以上の段階で)添加して、該重合体を水性媒体に溶解又は分散させることができる;上記分散体は溶解させることが好ましくかつ溶解は乳化重合中又はその後に行わせるか又は生起させる;必要ならば、酸基を中和するための塩基を使用して水性重合媒体のpHを調節する(勿論、この調節は必ずしも必要ではない)。

低分子量重合体を水性乳化重合法を使用して製造し、一方、酸官能性低分子量重合体を水性媒体から単離し、上記したごとく使用する場合には、得られた低分子量重合体の水性エマルジョンを、疎水

性重合体を形成させるための、その後の重合用の重合媒体(一部又は全部)を提供するための基材として使用することがより好ましい(場合により低分子量重合体を水性媒体に溶解させることがありそしてかかる溶解を行わせることが好ましいが、この溶解は疎水性重合体を形成させるための重合の前、重合中又は重合後に—通常、低分子量重合体の酸基の中和により—行うか又は生起させる)。このことは、疎水性重合体を形成させるための重合を、低分子量重合体を形成させるために使用されるものと同じの反応容器中で行うこと[“ワンポット”(“one-pot”)系]ができるという利点を有するが、勿論、所望ならば別個の反応容器を使用し得る。また、かかる系においては、低分子量重合体を形成させるための乳化重合に使用される成分の少なくとも幾つか、例えば、乳化剤及び/又は遊離

基開始剤を（十分な量で残留している場合には）、疎水性重合体を製造するための乳化重合に移行させることができ、かつ、かかる成分を更に添加する必要性を排除することさえ可能である（実際には、新しい又は追加量の成分—これは2つの重合において必ずしも同一ではない—は通常、必要である）。また、前記したごとく、低分子量重合体それ自体を重合用の乳化剤として作用させ得る。

別法として、低分子量重合体の水性エマルジョンを、疎水性重合体を形成させるための重合中に、該疎水性重合体用の水性媒体に添加し得る；場合により、但し好ましくは、上記重合体の水性媒体中への溶解を行わせるか又は生起させる；そして上記の重合中又は重合後に、必要に応じて、酸基を中和する。

本発明の少なくとも幾つかの態様、特に、低分子量重合体を疎水性重合体用の水性媒体に、該疎水性重合体を形成するための重合を開始する前に導入する態様においては、疎水性重合体の形成後であってかつ中和の前に製造された水性エマルジョンは逆コアシェルラテックス(inverse core-shell latex)の形であると考えられる；

このラテックスにおいては疎水性重合体が低分子量重合体中でコア領域を形成している—低分子量重合体中が疎水性重合体を包封している(encapsulate)か又は低分子量重合体が疎水性重合体の周囲でシェルを形成しているか、又は、低分子量重合体が、その膨潤マトリックス中に疎水性重合体を担持している—；また、上記の態様においては、低分子量重合体を溶解させるために中和した際に、低分子量重合体を含有する水性相が疎水性重合体の分離した(discrete)かつ安定化された粒子を含有する不連続相が存在する連続相を提供していると考えられる。例えば、米国特許第4,894,397号明細書に記載されるエマルジョン重合体系は、かかる用語で記載されている。また、（かかる態様及び他の態様においては）、得られる重合体系の実際の構造（これは本発明者には十分には明らかではない）とは関係なしに、低分子量重合体について、単に、疎水性重合体を形成するための重合についての種子(seed)ということに関して述べるのがより实际的であり得る。従って、本発明は本発明の重合体系について得られる水性ラテックスについて推測されるか又は提案されている物理的構造に限定されるものではない。

低分子量重合体を形成させるためにCCT重合を使用することにより、本発明の水性エマルジョンに多数の重要な利点がもたらされる。

CCT技術により、しばしば一つの種類又は他の種類の不利益を有する慣用の連鎖移動剤の使用が回避される。例えば、メルカプタン（例えば米国特許第4,894,397号明細書で使用されている）は著しい臭いを付与し、一方、ハロゲン化炭化水素（例えばプロモホルム又は四塩化炭素）は環境に対して有害である。本発明の方法によれば、オリゴマー及び最終複合重合体エマルジョンの両者について少ししか臭いが付与されない。一方、 α -メチルスチレン（他の既知の連鎖移動剤）は非常に高価であり、しばしば、非常に低い水準、例えば35重量%までの水準で使用しなければならない（勿論、これ

を共単量体として慎重に使用することは排除されない）。ある場合には、CCT技術は非常に分子量の低い重合体を製造するための唯一の実施可能な方法であり得る。

分子量を調節する作用をする金属キレートは、触媒として作用するため、同等の分子量の低減を達成するための慣用の連鎖移動剤と比較して、非常に低い量で使用し得る。これによって、極めて純粋な製品が得られる。

CCT技術により形成される低分子量重合体は、慣用の連鎖移動剤を使用する重合法を使用した場合よりも狭い分子量分布を有し得る。分子量分布が狭いことにより、低分子量重合体のアルカリ性水溶液の溶液粘度が低いという点から多数の利点が提供される：例えば、所与の数平均分子量について、より低い溶液粘度を得ることができる；所与の溶液粘度について、より高いオリゴマー数平均分子量（従って、改善された性能特性）を得ることができる；そして、分子量分布が狭くない場合に溶液粘度を過度に高いものにすることのあり得る、ある種の共単量体を使用し得る。

低分子量重合体を水性乳化重合法を使用して製造した場合には、所望ならば全体的方法を“ワンポット”法とすることができるという利点及び生成物が有機溶剤を含有していないという利点を得られる。

本発明の別の態様においては、低分子量重合体と疎水性重合体の一方又は両者

が、組成物に潜在的な(latent)架橋性を付与する官能性基を有している（即ち、その結果、組成物から被膜を形成させた後に架橋が生起する）。例えば、両方の重合体が共反応性基を有することができる；例えば、一方の重合体がアミノ基を有し、他方の重合体がエポキシ基を有することができ、或いは、一方の重合体がケト又はアルデヒドカルボニル基、他方の重合体がアミノ基を有することができ、その結果、自己架橋系（ワンパック系）を達成し

得る。別法として、重合体の一方又は両者にヒドロキシル基のごとき官能性基を担持させ、そして、後に組成物にポリイソシアネート、メラミン又はグリコウリル(glycouril)のごとき架橋剤を配合することができる；また、重合体の一方又は両者にケト又はアルデヒドカルボニル基を担持させ、後に架橋剤としてポリアミン又はアジピン酸ジヒドラジドのごときポリヒドラジドを配合することができる。

本発明の水性エマルジョンの固形分含有量は全重量に基づいて、通常、約20～65重量%、より一般的には、30～55重量%である。所望ならば、固形分含有量は水を添加するか又は水を除去することにより（例えば蒸留又は限外濾過により）調節し得る。

水性重合体エマルジョン中の低分子量重合体と疎水性重合体の相対的な量は、低分子量重合体の重量%が、重合体エマルジョン中の低分子量重合体と疎水性重合体の合計重量に基づいて、好ましくは、1～60重量%、より好ましくは、3～40重量%になるような量である。

本発明の水性エマルジョンは種々の用途に使用することができそしてかかる用途については、消泡剤、レオロジー調節剤、増粘剤、分散剤及び安定化剤（通常、表面活性剤）、湿潤化剤、充填剤、増量剤、殺かび剤、殺菌剤、凝集溶剤、湿潤溶剤(wetting solvent)、可塑剤、凍結防止剤、ワックス及び顔料のごとき他の添加剤又は成分と組合せるか又はこれらを配合することができる。

水性エマルジョンは、例えば、フィルム、艶出剤(polish)、ワニス、ラッカー、ペイント、インク、シーラント及び接着剤を提供するためには、必要に応じ、適当に製剤して使用し得る。しかしながら、水性エマルジョンのあるものは（前

記したごとく) グラフィック技術市場用の水性インキ又はオーバープリントラッカー製剤の基材を提供するのに特に有用であり、適している; この場合には、水

性エマルジョンに顔料(例えば、 TiO_2 又はカーボンブラック)のごとき添加剤を配合し得る。水性エマルジョンの重合体系はかかるインキのバインダー材料として特に適していることが認められており、特に、加圧可逆性(press reversibility)と適用時の湿潤性との間及びフィルム抵抗性と乾燥インキの接着性との間で、良好な性質のバランスを与えるという点で高い性能を与えるであろう。

本発明の水性エマルジョンは、例えば噴霧乾燥又は電解質を使用する凝集により、その重合体系を回収することにより乾燥粉末として使用することもでき、この乾燥粉末は種々の用途において、例えば、再分散後に水性組成物中で、また、乾燥粉末-変性セメント中で使用し得る; 上記セメントにおいては、粉末を無水セメント混合物と混合して、使用する際に必要な水と混合し得る有用な組成物を形成させる。

本発明を以下の実施例を参照して更に説明する。実施例中、特に説明がない限り、部、%及び比率は全て、重量に基づくものである。

以下の実施例においては、下記の略号が使用されている:

MMA =メチルメタクリレート

MAA =メタクリル酸

St =スチレン

BMA =n-ブチルメタクリレート

BA =n-ブチルアクリレート

Mn =数平均分子量

PDi =多分散度 (M_w/M_n の比、 M_w は重量平均分子量である)

シアノ吉草酸 =4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)

CoBf =CoII(DHIB- BF_2)、DHIBは2,3-ジオキシイミノブタンである。

CoPY = Co-ピヂエン (Co-pydiene) =2,12-ジメチル-3,7,11,17-

テトラアザビシクロ[11.3.1]ヘプタデカ-1(17),2,11,

13,15-ペンタンコバルト(II)ブロマイド-水和物

CoPhBF = CoII(DDE-BF₂), DDEは1,2-ジフェニル-1,2-ジオキシイ

ミノエタンである。

PTFE = ポリテトラフルオロエチレン

GPC = ゲル透過クロマトグラフィー

AIBN = α, α' -アゾイソブチロニトリル

tBHPD = 第3ブチルヒドロペルオキシド

幾つかの低分子量重合体の調製

CCT法で調製した低分子量酸官能性重合体、LMP1~LMP10の、一連の水性ラテックスを下記のごとくして調製した。

LMP1

この重合体はMMA(70重量%)/MAA(30重量%)オリゴマーに基づくものである。

重合装置として攪拌機、コンデンサー及び滴下漏斗(容量500ml)を備えた5lじゃま板付き三つ口丸底フラスコを使用した。重合温度はサーモカップルとデジタル表示器を使用して監視した。反応混合物はサーモスタット制御された水浴を使用して加熱した。

重合装置は使用前、窒素を使用して排気し、フラッシュした。

重合方法

全ての単量体と水を、使用前、これらの中に窒素流を少なくとも1時間通送することにより脱気(脱酸素)した。

脱気した脱イオン水(1750ml)を重合フラスコに添加し、これを水浴により75℃に加熱した。ラウリル硫酸ナトリウム(15g)を採取し、攪拌しながら反応器に添加した。

ロータフロー(rotaflow)ガラス/ゴムコネクター、磁気攪拌棒を備えたかつスバシール(suba seal)でシールした清浄な無水の二つ口丸底フラスコを窒素を使用して3回、排気し、フラッシュした。

CoBF(0.1570g)を採取し、フラスコに添加しついでフラスコを窒素を使用して3回、再度、排気し、フラッシュした。

窒素流中でフラッシュした清浄な無水のガラスシリンジを使用して、メチルメ

タクリレート(561ml)及びメタクリル酸(222ml)を採取し、CoBFを含有するフラスコに攪拌しながら添加した。CoBF/単量体混合物を約30分間攪拌してCoBFを溶解させついでシリンジにより滴下漏斗に移した。

シアノ吉草酸(9.5g)を採取し、反応フラスコに添加した。

シアノ吉草酸が完全に溶解したとき(2~3分間)、単量体/CoBF混合物を60分間に亘って一定の速度で添加し、更に60分間放置しついで室温に冷却した。重合温度は77℃を越えなかった。

ラテックスの試料についてGPC分析を行い、下記の結果が得られた：Mn 1396, PDI 2.36 (ポリメチルメタクリレート標準を使用して検量したGPCにより測定)。

中和及び粘度測定

ラテックスの試料(250g)を採取し、これを水(65.5ml)で希釈しついで25%アンモニア水溶液(17.3ml)で中和してpH9.0の透明溶液を得た。ブルックフィールド粘度計を使用して、スピンドルNo.1、スピンドル速度60rpm、温度28℃で粘度を測定した。これらの条件下での測定値は8.9cpsであった。

LMP2

この重合体はMMA(85重量%) /MAA(15重量%) オリゴマーに基づくものである。

使用した装置はLMP1について述べたものと同一であった。

重合方法はLMP1について述べたものと同一であった。

使用した成分とその量は以下に示す。

水	1750 g
ラウリル硫酸ナトリウム	15 g
シアノ吉草酸	9.5 g
メチルメタクリレート	681 ml
メタクリル酸	111 ml
CoBF	0.2854 g

単量体/CoBFを120分間に亘って一定の速度で添加した。反応を更に1時間行い

ついで室温に冷却した。重合を通じての最高温度は74.8℃であった。

中和及び粘度測定

ラテックスの試料(250g)を水(94.3ml)で希釈しついで25%アンモニア水溶液(9.2ml)を使用してpH9.0に調節した。得られた溶液の粘度をLMP1について述べたものと同一の方法で測定して5.4cpsの値を得た。

LMP3

この重合体はMMA(50重量%)/MAA(30重量%)/St(20重量%)オリゴマーに基づくものである。

使用した装置と重合方法は、単量体を120分間に亘って一定の速度で添加したこと以外、LMP1について述べたものと同一であった。

使用した成分とその量は以下に示す。

水	1750 g
ラウリル硫酸ナトリウム	15 g
シアノ吉草酸	9.5 g
メチルメタクリレート	400.6 ml
メタクリル酸	221.9 ml
スチレン	165 ml
CoBF	0.2976 g

最終ラテックスをGPCにより分析して、Mn 4904及びPDI 4.14を得た。

中和及び粘度測定

ラテックスの試料を採取し、三角フラスコ中で水(113.75ml)及び25%アンモニア水溶液(20.0ml)で希釈した。混合後、二重表面

水冷コンデンサーを三角フラスコに取付け、混合物を80℃で約30分間加熱した。混合物を室温で一夜、冷却した。得られた溶液の粘度をLMP1について述べた方法で測定して47cpsの値を得た。

LMP4

この重合体はMMA(60重量%)/MAA(30重量%)/St(10重量%)オリゴマーに基づくものである。

使用した装置と重合方法は、単量体/CoBFを120分間に亘って添加したこと以外、LMP1について述べたものと同じであった。

使用した成分とその量は以下に示す。

水	1750 g
ラウリル硫酸ナトリウム	15 g
シアノ吉草酸	9.5 g
メチルメタクリレート	480.8 ml
メタクリル酸	221.9 ml
スチレン	82.5 ml
CoBF	0.2870 g

最終ラテックスをGPCにより分析して、Mn 4860及びPDI 2.13を得た。

中和及び粘度測定

ラテックスの試料(250g)を採取し、三角フラスコ中で水(110.2ml)及び25%アンモニア水溶液(19.8ml)で希釈した。混合後、二重表面水冷コンデンサーを三角フラスコに取付け、混合物を水浴上で80℃で約30分間加熱して透明溶液を得た。溶液を室温で一夜、冷却した。得られた溶液の粘度をLMP1について述べたものと同じの方法で測定してpH 9.0で14.8cpsの値を得た。

LMP5

この重合体はMMA(40重量%)/MAA(30重量%)/St(30重量%)オリゴマーに基づくものである。

重合装置として攪拌機、コンデンサー及び滴下漏斗を備えた1 l じゃま板付き、フランジ付きフラスコを使用した。滴下漏斗にPTFE攪拌機を取付けた。重合装置は使用前、窒素で排気し、フラッシュした。装置はサーモスタット制御された水浴を使用して加熱した。重合温度はサーモカップルとデジタル表示器を使用して監視した。

重合方法

全ての単量体と水を、使用前、これらの中に窒素流を少なくとも1時間通送することにより脱気した。

シアノ吉草酸(6.2g)、水酸化ナトリウム水溶液(33.2ml、1モル dm^{-3})及び水(84 cm^3)を使用して、シアノ吉草酸ナトリウム塩の開始剤溶液を丸底フラスコ中で窒素雰囲気下で調製した。

メチルメタクリレート(85.5ml)、メタクリル酸(59.2ml)、スチレン(66ml)及びCoBF(0.1591g)の溶液を調製することにより乳化単量体原料溶液を調製した。得られた溶液をシリンジにより滴下漏斗に移した。水(90.8ml)及びラウリル硫酸ナトリウム(2.17g)を、単量体溶液を調製したフラスコに添加しついでシリンジにより滴下漏斗に移した。混合物を迅速に攪拌して黄色エマルジョンを生成させた。

水(246ml)とラウリル硫酸ナトリウム(2.17g)を一定に攪拌しながら重合フラスコに添加した。反応フラスコの内容物が75℃に到達したとき、開始剤溶液のアリコート(60ml)をシリンジにより採取し、重合フラスコに添加した。ついで、乳化単量体原料の添加を開始した。開始剤溶液の残部をシリンジポンプを使用して0.16ml/分の速度で重合の全体に亘って添加した。単量体に対する開始剤の合計量は2.25重量%であった。乳化単量体/CoBFを120分間に亘って一定の速度で添加した。重合温度は75℃を越えなかった。

最終ラテックスの試料を採取し、GPCにより分析してMn 5011及びPDI 2.62を得た。

中和及び粘度測定

ラテックスの試料(168.27g)を三角フラスコ中に採取し、水(72.2ml)及び25%アンモニア水溶液(11.96g)で希釈した。混合後、コンデンサーを取付け、混合物を水浴上で80℃で約30分間加熱し、ついで室温になるまで一夜、冷却した。得られた溶液の粘度をLMP1について述べたものと同一の方法で測定して、pH9.0で481cpsの値を得た。

LMP6

この重合体はMMA(40重量%)/MAA(30重量%)/St(30重量%)オリゴマーに基づくものである。

重合装置、重合方法及び成分(その量を包含する)は、乳化剤として(ラウリ

ル硫酸ナトリウムの代わりに) ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを使用し、その5.25gを滴下漏斗中の単量体原料中で使用し、5.25gを重合フラスコに添加したこと以外、LMP5について述べたものと同じであった。また、35.7mlのシアノ吉草酸ナトリウム塩開始剤溶液を当初にフラスコに添加し、残部を重合中に0.24 ml/分の速度で添加した。

最終ラテックスを分析してMn 5392及びPDI 2.37の値を得た。

中和及び粘度測定

LMP5について述べたものと同じの方法で測定した。得られた溶液の粘度の測定値はpH9.0で224cpsであった。

LMP7

この重合体はMMA(50重量%)/MAA(30重量%)/St(20重量%)オリゴマーに基づくものである。

重合装置として攪拌機とコンデンサーを備えた1 lじゃま板付き、フランジ付きフラスコを使用した。重合装置は使用前、窒素で排気し、フラッシュした。重合温度はサーモカップルとデジタル表示器を使用して監視した。反応混合物はサーモスタット制御された水浴

を使用して加熱した。

重合方法

全ての単量体と水を、使用前、これらの中に窒素流を少なくとも1時間通送することにより脱気(脱酸素)した。

脱酸素した脱イオン水(758ml)とラウリル硫酸ナトリウム(8.4g)を反応フラスコに装入し、75℃に加熱し、攪拌した。

コバルト触媒を調製した。CoPY(1.0592g)を採取し、丸底フラスコに添加した。フラスコを窒素で3回排気し、フラッシュした。脱酸素した脱イオン水(100g)をシリンジによりフラスコに添加した。

単量体混合物を丸底フラスコ中で調製した。フラスコを窒素で3回排気し、フラッシュした。スチレン(88ml)、メタクリル酸(118.3ml)及びメチルメタクリレート(213.7ml)をシリンジにより採取し、フラスコに添加した。

シアノ吉草酸(5.1g)と水(50ml)を反応フラスコに添加した。単量体混合物とCoPY水溶液をシリンジポンプに取付けたシリンジを使用して120分間に亘って一定の速度で供給した。供給時間中及び更に3時間、反応フラスコ内の温度を 75 ± 2 ℃に保持しついで室温に冷却した。

得られたラテックスの分子量をGPCにより測定して、Mn 3053及びPDI 2.66を得た。

中和及び粘度測定

ラテックスの一部を水及び25%アンモニア水溶液で希釈して、pH9のオリゴマーの20重量%溶液を得た。この溶液の粘度をLMP1について述べたものと同一の方法で測定した結果、12cpsであることが認められた。

LMP8

この重合体はMMA(70重量%)/MAA(30重量%)オリゴマーに基づくものである。重合装置としてはLMP7について述べたものと同一の

ものを使用した。

重合方法

全ての単量体と水を、使用前、これらの中に窒素流を少なくとも1時間通送することにより脱気(脱酸素)した。

脱酸素した脱イオン水(1150ml)とラウリル硫酸ナトリウム(10.2g)を反応フラスコに装入し、75℃に加熱し、攪拌した。

窒素導入管と磁気攪拌棒を取付けた、清浄な、無水のニロ丸底フラスコを窒素で3回排気し、フラッシュした。

CoBF(0.1525g)を採取し、フラスコに添加しついでこれを窒素で3回、再度、排気し、フラッシュした。MMA(374ml)とMAA(148ml)を攪拌下、CoBFを含有するフラスコに添加した。

シアノ吉草酸(6.4g)を反応フラスコに添加した。シアノ吉草酸を完全に溶解させた後(2~3分)、単量体/CoBF混合物をシリンジポンプに取付けたシリンジを使用して60分間に亘って一定の速度で供給した。単量体の添加中及び更に4時間、反応フラスコ内の温度を 75 ± 2 ℃に保持しついで得られた重合体テクスを

室温に冷却した。

得られたラテックスの試料のGPCによる分析を行って、Mn 1953及びPDI 2.05を得た。

LMP9

この重合体はMMA(70重量%)/MAA(30重量%)オリゴマーに基づくものである。

重合装置としてLMP7について述べたものと同一のものを使用した。

実験方法はLMP8について述べたものと同一であった。

成分とその量を以下に示す。

水	450 ml
ラウリル硫酸ナトリウム	4.2 g
シアノ吉草酸	2.54 g
MMA	150 ml
MAA	59 ml
CoBF	0.0926 g

単量体とCoBFの混合物を1時間に亘って一定の速度で反応フラスコに添加した。反応を更に4時間行いついで冷却した。

得られたラテックスの試料のGPCによる分析を行って、Mn 2572及びPDI 1.65を得た。

中和及び粘度測定

ラテックスの一部を水で希釈しついで25%アンモニア水溶液で中和して、pH9の20重量%溶液を得た。この溶液の粘度をLMP1について述べたものと同一の方法で測定した結果、8 cpsであることが認められた。

LMP10

CCT法で調製される低分子量酸官能性重合体を下記の方法により水性懸濁重合より調製した。

攪拌機、コンデンサー及びサーモカップルを備えた1 l フランジ付きフラスコに0.6gの硫酸ナトリウム、4.0gのHX72溶液(12.5重量%、ポリアクリル酸)及び400mlの蒸留水を添加した。フラスコを窒素ブランケット下に保持した。温度を75

℃に上昇させ、50gのMMA、30gのBMA、20gのMAA、0.5gのAIBM及び0.015gのCoPhBFの混合物を一度に添加した。温度を80℃に上昇させ、連続的に攪拌しながら5時間保持した。この時間の終了後、反応フラスコを周囲温度に冷却した。生成した重合体ビーズを濾過により単離し、水で洗浄しついで乾燥した。重合体ビーズの試料をGPCにより分析して、 M_n 3846及びPDI 2.87を得た。

中和及び粘度測定

重合体ビーズの一部を水に添加しついで25%アンモニア水溶液で中和して、pH 9の20重量%溶液を得た。この溶液の粘度をLMP1につ

いて述べたものと同一の方法で測定した結果、10cpsであることが認められた。

幾つかの本発明の重合体ラテックスの調製

実施例 1

前記したごとき方法で調製した低分子量重合体水性ラテックスLMP1を使用して本発明の水性エマルジョン重合体系を調製した。

重合装置として攪拌機、コンデンサー、窒素導入管、1 l 滴下濾斗及び100ml 滴下濾斗を備えた2 l じゃま板付き丸底フラスコを使用した。重合温度はサーモカップルとデジタル表示器を使用して監視した。反応フラスコは500W加熱マントルにより加熱した。

重合方法

攪拌しながら、下記の物質を室温で反応フラスコに添加した。

797.51gのLMP1水性ラテックス（中和していないもの）

199.51gの脱イオン水

49.17gの25%アンモニア水溶液

この混合物を約15分間攪拌して均質な溶液を得た。ついでこの溶液に238.6gの脱イオン水、16.5gのAkyposa1 OP 245V(非イオン表面活性剤の70w/v%水溶液)及び1.15gの過硫酸アンモニウムを添加した。397.7gのスチレンを1 l 滴下濾斗に装入することにより疎水性重合体用の単量体原料を調製した。2.19gの過硫酸アンモニウムを70.72gの脱イオン水に溶解させついでこれを100ml 滴下濾斗に装入することにより別個の開始剤原料を調製した。

反応フラスコを窒素でフラッシュしついで攪拌しながら温度を85~90℃に上昇させた。重合操作中、これらの条件を保持した。

反応温度に到達したとき、単量体の供給と開始剤の供給を同時に開始した。単量体原料は2時間に亘って反応器に供給した；開始剤原料も2時間に亘って反応器に供給した。供給の終了後、反応フラスコを更に1時間反応温度に保持しついで室温に冷却した。

得られたラテックスを低メッシュ篩上で篩分けた。

得られたラテックスは35.0% (w/w)の固形分含有量と0.6% (ラテックスに基づくv/v%)の残留スチレン含有量を有していた。

実施例 2

前記したごとき方法で調製した低分子量重合体水性ラテックスLMP2を使用して本発明の水性エマルジョン重合体系を調製した。

重合装置と重合方法は実施例1に述べたものと同一であった。使用した成分とその量は以下に示す通りである：

LMP2	691.456g
水	243.83g
25%アンモニア水溶液	46.582g
ラウリル硫酸ナトリウム(30%水溶液)	28.409g
過硫酸アンモニウム	2.365g
スチレン	392.747g
水(原料中)	94.619g

得られたラテックスは40% (w/w)の固形分含有量と0%の残留スチレン含有量を有していた。

実施例 3

前記したごとき方法で調製した低分子量重合体水性ラテックスLMP3を使用して本発明の水性エマルジョン重合体系を調製した。

重合装置と重合方法は実施例1に述べたものと同一であった。使用した成分とその量は以下に示す通りである：

LMP3	652.028g
水	282.715g
25%アンモニア水溶液	46.554g
Akypolox OP 250V(70%)	16.374g
過硫酸アンモニウム	1.138g
水（原料中）	106.526g

スチレン	392.515g
過硫酸アンモニウム（3%水溶液）	71.961g

得られたラテックスは40% (w/w)の固形分含有量と0.4%（ラテックスに基づくv/v%）の残留スチレン含有量を有していた。

実施例 4

前記したごとき方法で調製した低分子量重合体水性ラテックスLMP4を使用して本発明の水性エマルジョン重合体系を調製した。

重合装置と重合方法は実施例1に述べたものと同一であった。使用した成分とその量は以下に示す通りである：

LMP4	658.537g
水	276.15g
25%アンモニア水溶液	46.554g
Akypolox OP 250V(70%)	16.373g
過硫酸アンモニウム	1.138g
水（原料中）	106.525g
スチレン	392.515g
過硫酸アンモニウム（3%水溶液）	71.961g

得られたラテックスは40% (w/w)の固形分含有量と0.16%（v/v%）の残留スチレン含有量を有していた。

実施例 5

前記したごとき方法で調製した低分子量重合体水性ラテックスLMP6を使用して本発明の水性エマルジョン重合体系を調製した。

重合装置としてスチール製攪拌機、PTFE製攪拌機グランド、コンデンサー、サーモカップル及び滴下漏斗を備えた2 lバッフル付き、フランジ付きフラスコを使用した。滴下漏斗にガラス製攪拌機グランドとPTFE製攪拌機を取付けた。装置はサーモスタット制御水浴を使用して加熱した。装置は使用前、窒素によりフラッシュした。

重合方法

前記したとき方法で調製したオリゴマー水性エマルジョンLMP6(222g、中和していないもの)を採取し、水(94.2g)で希釈しついで25%アンモニア水溶液を使用してpHを9.0に調節した。得られた溶液の粘度をブルックフィールド粘度計を使用して20℃で測定して224cpsの値を得た。

中和オリゴマー溶液を採取し、重合フラスコに添加した。溶液を攪拌し、85℃に加熱した。

水(131.4g)、ラウリル硫酸ナトリウム(1.0g)、スチレン(200g)及び過硫酸アンモニウム(1.0g)をガラスビーカーに装入し、白色エマルジョンが得られるまで攪拌した。エマルジョンを滴下漏斗に添加し、攪拌した。

上記乳化原料の一部(10%)を重合フラスコに添加した。5分後、上記乳化原料の供給を再び開始した(resume)。供給は60分間で完了し、重合溶液を更に105分間加熱した。ついでエマルジョンを室温に冷却した。

エマルジョンの試料を採取し、GPCにより分析して、Mn 187667及びPDI 2.57の値を得た。

実施例 6

前記したとき方法で調製した低分子量重合体水性ラテックスLMP5を使用して本発明の水性エマルジョン重合体系を調製した；但し、このエマルジョンは最初、蒸発乾固させて固体を形成させついで疎水性重合体を形成させる重合工程を行う前に再び溶解させて調製たものである。

使用した重合装置は実施例5で述べたものと同一である。

オリゴマー水性エマルジョンLMP5（中和していないもの）を採取し、水浴上で70℃で蒸発乾固させた。得られた固体を乳鉢と乳棒を使用して粉碎して粉末にし

、真空オープン中、80℃で60分間乾燥した。オリゴマー粉末の一部(66.7g)を三角フラスコに装入し、これ

に水(250ml)を添加した。pHが9になるまで25%アンモニア水溶液を添加した。得られた溶液の粘度をブルックフィールド粘度計を使用して23℃で測定して481cPsの値を得た。

オリゴマー溶液を重合フラスコに添加し、攪拌しながら85℃に加熱した。

ついで実施例5に述べたとき方法でスチレンの重合を行った。

エマルジョンの試料を採取し、GPCにより分析して、Mnについては246492の値及びPDIについては2.49の値を得た。

実施例7

前記したとき方法で調製した低分子量重合体水性ラテックスLMP7を使用して本発明の水性エマルジョン重合体系を調製した。

重合装置として攪拌機、コンデンサー、窒素導入管及び等圧化(pressure equalizing)滴下漏斗を備えた1 l バッフル付き丸底フラスコを使用し、滴下漏斗に攪拌機を取付けた。

下記の物質を混合し、攪拌した：

133.3gのLMP7水性ラテックス（中和していないもの）

56.7mlの脱イオン水

10.4mlの0.88アンモニア水溶液

溶解が完了した後、溶液を0.88アンモニア水溶液を滴下することによりpH 9.0に調節した。かく形成されたオリゴマー溶液を重合フラスコに添加し、加熱マントルを使用して85℃に加熱した。

水(60g)、スチレン(120g)、ラウリル硫酸ナトリウム(0.6g)及び過硫酸アンモニウム(0.6g)をガラスジャーに装入し、白色エマルジョンが生成するまで攪拌した。エマルジョンを重合装置の滴下漏斗に添加した。

上記乳化原料の一部(10%)を重合フラスコに迅速に添加した。5分後、上記乳化原料の供給を一定速度で再び開始し、供給は60分間で完了した。上記の供給を行う間及びその後、更に60分間、重合

フラスコを85℃に加熱し、ついで周囲温度に冷却した。

生成した重合体ラテックスの試料を採取し、GPCにより分析した。クロマトグラムは二頂型(bimodal)であり、Mn 35096、Mw 436748であった。

実施例 8

前記したごとき方法で調製した低分子量重合体水性ラテックス LMP7を使用して本発明の水性エマルジョン重合体系を調製した。

重合装置と重合方法は実施例 7 に述べたものと同一であった。使用した成分とその量は以下に示す通りである：

当初の反応容器

133.3gのLMP7水性ラテックス（中和していないもの）

56.7mlの脱イオン水

10.4mlの0.88アンモニア水溶液

溶解が完了した後、溶液を0.88アンモニア水溶液を滴下することによりpH9.0に調節した。

乳化原料

76gのスチレン

4gのグリシジルメタクリレート

40gの水

0.4gのラウリル硫酸ナトリウム

0.4gの過硫酸アンモニウム

実施例 9

前記したごとき方法で調製した低分子量重合体水性ラテックス LMP7を使用して本発明の水性エマルジョン重合体系を調製した。

重合装置と重合方法は実施例 7 に述べたものと同一であった。使用した成分とその量は以下に示す通りである：

当初の反応容器

266.6gのLMP7水性ラテックス（中和していないもの）

113gの脱イオン水

20.8mlの0.88アンモニア水溶液

溶解が完了した後、溶液を0.88アンモニア水溶液を滴下することによりpH9.0に調節した。

乳化原料

44mlのスチレン

44.7mlのn-ブチルアクリレート

40.1mlの水

0.6gのラウリル硫酸ナトリウム

0.6gの過硫酸アンモニウム

生成した重合体ラテックスの試料を採取し、GPCにより分析した。クロマトグラムは二頂型であり、Mn 4195、Mw 119636であった。

この実施例で得られた重合体ラテックスの一部(80g)に下記の成分を配合して白色水性インキを調製した。

120gの二酸化チタン (Tioxide 社製品、銘柄 TR80)

10gのn-プロピルアルコール

50gの水

上記成分を高剪断カミキサー中で約4000rpmで混合して均質な顔料分散体を得た。インキのpHは8.1であった。

このインキをコロナ処理ポリエステルフィルム上に被覆し、オープン中、80℃で20秒乾燥した。インキ被膜は、水に浸漬した脱脂綿棒で摩擦した場合にはフィルムから除去されないことから、耐水性であることが示された。乾燥インキはインキ中に浸漬した脱脂綿棒で摩擦した場合にはフィルムから容易に除去されかつインキ中に再分散することから、インキの可逆性が示された。

実施例 10

前記したごとき方法で調製した低分子量重合体水性ラテックスLMP8を使用して本発明の水性エマルジョン重合体系を調製した。

重合装置として攪拌機、コンデンサー、3個の等圧化滴下漏斗及び窒素導入管を備えた5 lバッフル付き丸底フラスコを使用した。反応フラスコは加熱マント

ルにより加熱した。

下記の物質を反応フラスコに添加した。

1400gのLMP8水性ラテックス（中和していないもの）

1180gの脱イオン水

反応フラスコの内容物を、これに少量の窒素流を通送しながら、温度が60℃に到達するまで、60℃に加熱した。アスコルビン酸の水溶液(180ml)の脱イオン水中、6 g)とtBHP0の水溶液(180ml)の脱イオン水中、6 g)を調製した。アスコルビン酸水溶液とtBHP0水溶液の各々、40mlを反応フラスコに添加した。630gのMMAと630gのBAを6 gのAerosol OT溶液（Cyanamidより供給；水/エタノール中75wt/wt%）と混合し、滴下漏斗の一つに添加した。この単量体混合物を600ml/時の速度で反応フラスコに添加した。単量体混合物の供給を開始すると同時に、アスコルビン酸水溶液とtBHP0水溶液の各々の残分140mlを別の滴下漏斗から60ml/時の速度で反応フラスコに供給した。単量体の供給が完了後、温度を30分間、60℃に保持した。

得られた水性重合体ラテックスを30℃に冷却し、低メッシュ篩で篩分けした。生成した水性重合体ラテックスの試料を採取し、GPCにより分析した。クロマトグラムは多頂型(multimodal)であり、Mn 7462、Mw 244905、PDI 32.8であった。

水性ラテックスを噴霧乾燥することにより乾燥重合体粉末を回収した。乾燥重合体粉末の一部はpH8.5において水溶液に容易に再分散した。

実施例 1 1

前記したとき方法で調製した低分子量重合体水性ラテックスLMP9を使用して本発明の水性エマルジョン重合体系を調製した。

重合装置として攪拌機、コンデンサー及び窒素導入管を備えた

1 l バッフル付き丸底フラスコを使用した。

攪拌しながら、反応フラスコに周囲温度で下記の物質を添加した。

229gのLMP9水性ラテックス（中和していないもの）

57gの脱イオン水

14.1gの25% アンモニア水溶液

混合物を15分間攪拌して均質な溶液を得た。混合物のpHが9になるまで25%アンモニア水溶液を更に添加した。68.4gの脱酸素脱イオン水、4.73gのAkyponox OP 250V(71重量%水溶液、非イオン表面活性剤)及び1.15gの過硫酸アンモニウムを反応フラスコに添加した。反応フラスコの温度を85℃に上昇させた。

114.4gのスチレンと、20.3gの水中の0.628gの過硫酸アンモニウムの溶液をシリンジポンプに取付けた別個のシリンジを使用して、一定の速度で2時間に亘って反応フラスコに供給した。供給終了後、反応器内部の温度を6時間、85℃に保持しつつ冷却した。

生成した水性重合体ラテックスの試料を採取し、GPCにより分析した。クロマトグラムは二頂型であり、Mn 5825、Mw 204206及びPDI 35.06の値が得られた。クロマトグラムの高分子量ピークから、高分子量疎水性重合体はMn 90000、Mw 310000及びPDI 3.5の値を有することが認められた。

実施例 1 2

前記したとき方法で調製した低分子量重合体LMP10を使用して本発明の水性エマルジョン重合体系を調製した。

重合装置として攪拌機、コンデンサー及び窒素導入管を備えた1 l バッフル付き丸底フラスコを使用した。

60gの低分子量重合体LMP10ビーズを220gの水及び9 mlの25%アンモニア水溶液と混合し、pH 9の溶液を得た。水(約11g)を更に添加して、溶液の全量を300gとした。このLMP10の溶液を下記の成分と一緒に反応フラスコに添加した：

ラウリル硫酸ナトリウム	1.5g
Akyponox OP 250V (71重量%水溶液)	4.40g
過硫酸アンモニウム	1.06g
水	30g

反応フラスコの温度を85℃に上昇させた。

116mlのスチレンと、20mlの水中の0.58gの過硫酸アンモニウムの溶液をシリンジポンプに取付けた別個のシリンジを使用して、一定の速度で2時間に亘って反応フラスコに供給した。供給終了後、反応器内部の温度を6時間、85℃に保持し

ついで冷却した。

生成した水性重合体ラテックスの試料を採取し、GPCにより分析した。クロマトグラムは二頂型であり、 M_n 36308、 M_w 597563及び PDI 14.46の値が得られた。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/GB 94/01692	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F265/02 C08F2/22	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
A	EP,A,0 338 486 (S.C.JOHNSON & SON INC.) 25 October 1989 cited in the application -----
A	US,A,4 680 354 (JU-CHUI LIN) 14 July 1987 cited in the application -----
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 9 November 1994	Date of mailing of the international search report 17. 11. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl, FAX (+31-70) 340-3016	Authorized officer Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/GB 94/01692

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0338486	25-10-89	US-A- 4894397	16-01-90
		JP-A- 2022302	25-01-90
		US-A- 5081166	14-01-92
US-A-4680354	14-07-87	EP-A- 0246608	25-11-87
		US-A- 4837326	06-06-89

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	弁内整理番号	F I	
C 0 8 F 12/08			C 0 8 F 12/08	
20/04			20/04	
22/02			22/02	
220/12	MMB	7824-4J	220/12	MMB
265/04	MQM	7537-4J	265/04	MQM
291/00	MPZ	7537-4J	291/00	MPZ
C 0 9 D 11/00	P T H	9272-4J	C 0 9 D 11/00	P T H
	P U C	9272-4J		P U C
C 0 9 K 3/10		9356-4H	C 0 9 K 3/10	E
//(C 0 8 F 220/12				
220:04)				
(72)発明者	バジエツト, ジョン クリストファー			
	イギリス国 チェシャー ダブリュエイ6			
	6アールオー, フロードサム, フィール			
	ドウエイ 21			
(72)発明者	オーベルベーク, ゲラルデユス コルネリ			
	ス			
	オランダ国 エヌー5144 イージイ ワー			
	ルウィク, グロニンゲンシユトラート 9			